

Ein einfaches allgemein geläufiges Beispiel sei zunächst dem Gebiet der Mathematik entnommen: Wir behandeln als Beispiel die logarithmische Funktion  $y = \log x$ .

Gegeben sei:					gesucht:
y	0,699	0,602	0,477	0,301	?
x	5	4	3	2	1

Wir wissen natürlich von vornherein, daß E, also der Logarithmus von 1 zur Basis 10, gleich Null ist; wir wollen aber dieses Wissen nicht voraussetzen und die verschiedenen Extrapolationsverfahren anwenden. Wir finden:

klassische Methode:	0,051
Methode I:	0,042
Methode II:	0,035

Am nächsten dem wahren Wert Null kommt also die neue Methode II.

Für den Chemiker ein weiteres Beispiel: Die Abhängigkeit des Dampfdruckes  $p$  von der Temperatur  $t$ , wiederum bei Benzol.

Gegeben ist:				gesucht	
p	0,3539	0,2383	0,1556	0,0982	?
t	50	40	30	20	10

Wir finden nach den verschiedenen Methoden:

klassische Methode:	0,0585	Experimentell bestimm-
Methode I:	0,0608	ter Wert: 0,0598
Methode II:	0,0595	

Auch bei diesem Beispiel kommt also die neue Methode II der Wirklichkeit am nächsten.

Einen Vorteil hat die neue Methode II mit der bereits veröffentlichten Methode I gemeinsam: Sie gestattet bei Exponentialfunktionen und gewissen mit diesen zusammenhängenden Funktionen wie z. B.  $y = \sin x$  oder  $y = \cos x$  eine exakte Extrapolation, sie eignet sich mithin auch zur Darstellung eines periodischen Verlaufs.

Im Rahmen dieser mehr praktischen Zwecken dienenden Darstellung erscheint ein Eingehen auf die mathematischen Grundlagen nicht angebracht.

Die Extrapolation bedarf übrigens bei Methode II im Fall von Exponentialfunktionen eines kleinen Kunstgriffs. Würde man ohne weiteres, wie oben dargestellt, verfahren, so würde man ein unbestimmtes Ergebnis, näm-

lich 0/0 erhalten. Man gelangt aber leicht zum richtigen Ergebnis, wenn man zu den gegebenen Werten für A, B, C und D einen konstanten Betrag, am einfachsten den Betrag Eins, hinzufügt und ihn dementsprechend vom Ergebnis wieder abzieht.

Beispiel:

gegeben:				
y	1	2	4	8
x	1	2	3	4

Wir erhöhen die y-Werte um Eins und erhalten:

A	B	C	D
2	3	5	9

Nach Methode II ergibt sich für E:

$$E = \frac{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 9 - 5^3 - 2 \cdot 9^2}{3^2 - 2 \cdot 5} = 17$$

Ziehen wir hiervon wieder Eins ab, so erhalten wir den richtigen Wert 16 (diese besondere Verfahrensweise ist jedoch nur bei reinen Exponentialfunktionen anzuwenden).

In einer Hinsicht ist die neue Methode II der klassischen Methode sowie der Methode I etwas unterlegen: Im Gegensatz zu jenen Methoden ergibt sie im Fall der ganzen rationalen Funktion 2. Grades nicht völlig den exakten Wert:

$$y = a + bx + cx^2$$

Der Fehler ist aber nicht groß, wie das folgende Beispiel zeigt ( $y = 2 + 3x + x^2$ ):

gegeben:				gesucht	
y	6	12	20	30	?
x	1	2	3	4	5

Während die klassische Methode und Methode I den richtigen Wert 42 für  $x = 5$  ergeben, erhält man nach Methode II den Wert 41,67, der also einen Fehler von nur 0,7% besitzt.

Man darf hoffen, daß die neue Methode II in vielen praktischen Fällen wertvolle Hilfe bringen wird, zumal ihre Ausführung sehr einfach ist, auf jeden Fall viel einfacher als die heute noch übliche ausführliche Rechnung gemäß der klassischen Methode. Steht eine kleine Rechenmaschine zur Verfügung, so wird man das Resultat gemäß Methode II meist in wenigen Minuten erhalten können.

Eingegangen am 20. Januar 1959 [A 943]

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Bestimmung von Schwefel-Spuren in kleinen Luftmengen

Von Dr. H. ZIMMERMANN

Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen

Die Empfindlichkeit der trübungsphotometrischen Mikro-Sulfat-Bestimmung nach Wickbold wurde auf das 200-fache erhöht. So können jetzt noch 0,5  $\gamma$  Schwefel auf wenige Prozent genau bestimmt werden. Nach Vorgabe einer Sulfat-Menge, die später wieder in Abzug gebracht wird, läßt sich sogar noch 0,1  $\gamma$  S, allerdings mit geringerer Genauigkeit, erfassen. Diese hohe Empfindlichkeit gestattet die Bestimmung von 0,2 ppm Schwefel in wenigen Litern Luft.

## Einleitung

Der Schwefel-Gehalt der „Außenluft“<sup>1)</sup> interessiert heute besonders im Bereich von 0,25 mg Schwefel = 0,5 mg  $\text{SO}_2/\text{m}^3$  (etwa 0,2 ppm<sup>\*)</sup>), da man in der Lufthygiene international in den letzten Jahren immer kleinere Schwefel-Konzentrationen als Grenzwerte empfohlen hat.

$\text{SO}_2$ : Oberhalb etwa 0,2 ppm  $\text{SO}_2 = 0,29 \text{ mg S/m}^3$  werden Pflanzen geschädigt<sup>2, 3)</sup>. In den USA ist ein Grenzwert von

<sup>\*)</sup> ppm = parts per million, bei Gasen: Volumen-Telle. 1 ppm  $\text{SO}_2 = 1 \text{ cm}^3 \text{ SO}_2/1000000 \text{ cm}^3 \text{ Luft} = 2,86 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  bei 0 °C und 760 Torr. Dabei ist idealer Gaszustand für das so stark verdünnte  $\text{SO}_2$  zugrundegelegt, 1 cm<sup>3</sup> unverdünntes  $\text{SO}_2$  wiegt 2,926 mg.

<sup>1)</sup> O. Beyreis, A. Heller u. E. M. Bursche: Außenlufthygiene, Fischer-Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>2)</sup> M. Katz, Ind. Engng. Chem. Analytic. Ed. 41, 2450 [1949].

<sup>3)</sup> H. Stratmann, Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer Heft 40, 59 [1956].

0,3 ppm  $\text{SO}_2$  in landwirtschaftlich genutzten Gebieten verbaut worden.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ : Ab 0,2 ppm  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,29 \text{ mg S/m}^3$  ist auch beim gesunden Menschen sicher mit einer deutlichen Wirkung auf die Atmung zu rechnen. 1952 wurden in den USA 0,23 ppm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Grenzwert für Wohngebiete festgelegt<sup>4)</sup>.

$\text{H}_2\text{S}$ : Bei 0,3 ppm  $\text{H}_2\text{S} = 0,43 \text{ mg S/m}^3$  ist die Geruchsgrenze schon ungefähr 10-fach überschritten<sup>5)</sup>.

Organische Verbindungen: Unter ihnen zeichnen sich die niederen Mercaptane durch besonders tief liegende Ge-

<sup>4)</sup> H. Collumbine, R. E. Pattle u. F. Burgess: Toxische Eigenschaften von Nebel. VII. Int. Kongr. f. vergleichende Pathologie, Lausanne 1955.

<sup>5)</sup> F. A. Patty: Industr. Hygiene and Toxicology Interscience Publishers Inc., New York, London 1949, Bd. II, S. 590.

ruchsschwellen in der Größenordnung von  $1 \gamma/\text{m}^3$  aus<sup>6, 7)</sup>.

Da einige der erwähnten Stoffe außerdem Korrosionswirkungen haben, ist es auch deshalb notwendig, Mikromengen von Schwefel in Luft schnell bestimmen zu können. Hier soll über ein solches Verfahren berichtet werden.

Nach einer 1941 von F. Bayer<sup>8)</sup> angegebenen Methode zur  $\text{SO}_2$ -Bestimmung in Luft war es nötig, über  $25 \text{ m}^3$  Luft zu verarbeiten, um aus  $0,5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  (Pflanzenschädlichkeitsgrenze) schließlich  $50 \text{ mg BaSO}_4$  zu erhalten. Das Durchsaugen der Luft dauerte 24 Stunden. Wegen des Umfanges der Apparatur, vor allem wegen der Pumpeinrichtung und der Benötigung von Energie konnte man weder zahlreiche Apparate einsetzen noch sie auf freiem Felde arbeiten lassen.

Auch wenn man sich auf eine Auswaage von  $0,25 \text{ mg BaSO}_4$  beschränkt<sup>9)</sup>, sind immer noch mehr als  $125 \text{ l}$  Luft erforderlich. Bei  $0,25 \text{ mg}$  Auswaage dürfte wegen der beträchtlichen Schwierigkeiten der Niederschlagsgewinnung die untere Grenze des mikrogravimetrischen Arbeitens liegen.

### Mikro-Sulfatbestimmung nach Wickbold

Bei der Mikro-Sulfatbestimmung von Wickbold<sup>10, 11)</sup> wird  $\text{BaSO}_4$  aus einer hochprozentigen Methanol-Wasserlösung gefällt:

Setzt man zu einer 90-proz. Methanol-Lösung, die Sulfat-Spuren enthält, kleine Mengen einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung bekannten Gehaltes, so tritt infolge der stark herabgesetzten Löslichkeit eine sehr feinteilige und darum stabile  $\text{BaSO}_4$ -Trübung spontan und praktisch vollständig auf.

Mit weiteren  $\text{BaCl}_2$ -Zusätzen wächst die Lichtschwächung linear, bis praktisch kein Sulfat mehr vorhanden ist. Erneute  $\text{BaCl}_2$ -Zusätze können dann keine Extinktionserhöhung mehr bringen. In Abbildung 1 erkennt man darum zuerst eine aufsteigende Gerade, die nach einem deutlichen Knick horizontal bzw. schwach abfallend weiterläuft.

Durch zahlreiche Versuche hat Wickbold optimale Bedingungen für die Sulfat-Trübungstitration ausgearbeitet:

1. Die Auswahl von 90-proz. Methanol an Stelle von Wasser hat die rasche und praktisch vollständige Ausfällung einer sehr feinteiligen und darum stabilen  $\text{BaSO}_4$ -Trübung zur Folge.

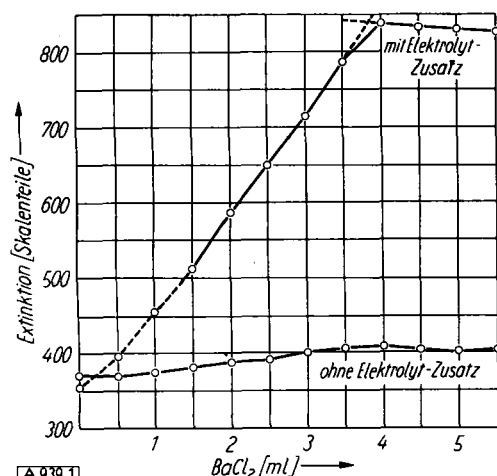


Abb. 1. Trübungstitration von  $600 \gamma$  Sulfat =  $200 \gamma$  S

2. Die Zugabe einer Elektrolyt-Kombination ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) zur Methanol-Lösung erhöht die Trübungsstärke, so daß einander steil schneidende Kurvenäste und damit gut auffindbare Schnittpunkte bei der gravimetrischen Auswertung erhalten werden (Abb. 1).

3. Die Einhaltung eines  $\text{pH}$ -Wertes von 7,5 in der Methanol-Lösung durch Einstellung der Elektrolytkombina-

<sup>6)</sup> K. Freudenberg, Persönl. Mitteilung.

<sup>7)</sup> E. E. Reid in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1952, Bd. 8, S. 864.

<sup>8)</sup> F. Bayer: Gas-Analyse, Enke-Verlag, Stuttgart 1941, S. 164.

<sup>9)</sup> H. Stralman, Mikrochim. Acta 1956, 1036.

<sup>10)</sup> R. Wickbold, diese Ztschr. 65, 159 [1953].

<sup>11)</sup> R. Wickbold, diese Ztschr. 69, 530 [1957].

tion auf  $\text{pH}$  8,0 bis 8,2 läßt den graphischen Schnittpunkt mit dem wahren Äquivalenzpunkt zusammenfallen.

Die Überführung der normalerweise in wäßriger Lösung anfallenden Sulfat-Spuren in die 90-proz. Methanol-Lösung muß durch Eindampfen zur Trockne, Erhitzen auf  $150^\circ\text{C}$  und Wiederauflösen geschehen, was jedoch keine wesentliche Erschwerung bedeutet.

Für die Titration benötigt man ein sehr empfindlich arbeitendes Lichtmeßgerät. Wickbold benutzt ein Spektralphotometer nach Kortüm mit einer 20-mm-Trogküvette von  $33 \text{ cm}^3$  Inhalt bis zur Marke (Abb. 2). Nach unseren Erfahrungen eignen sich

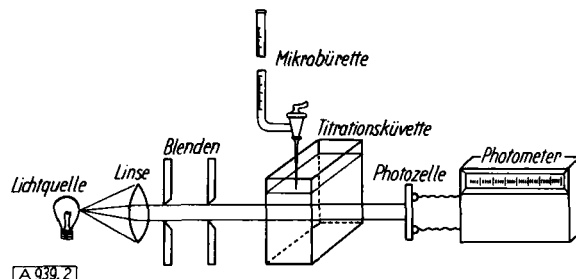


Abb. 2. Gerät für die photometrische Trübungstitration

alle bekannten Spektralphotometer des Handels. Wir verwendeten für die ersten Messungen ein „Lumetron“-Gerät der Fa. Photovolt Corp.; für die Bestimmung ganz kleiner Sulfat-Mengen war das Photometer „Eppendorf“ besonders geeignet.

Sulfatmengen über  $100 \gamma$  S lassen sich trübungsphotometrisch gut titrieren; bei wesentlich kleineren Mengen muß man dagegen nach jeder  $\text{BaCl}_2$ -Zugabe lange warten, bis sich ein konstanter Extinktionswert eingestellt hat. Um trotzdem im Bereich hoher Einstellungsgeschwindigkeiten zu bleiben, empfiehlt sich eine Sulfat-Vorgabe von  $100 \gamma$  S. Der Fehler wird dadurch etwas erhöht. Weniger als  $10 \gamma$  S lassen sich aber auch so nicht bestimmen.

### Verschärfung der trübungsphotometrischen Mikro-Sulfat-Bestimmung

Eine Verschärfung der Methode ist für lufthygienische Untersuchungen sehr wünschenswert, da zur Bestimmung einer  $\text{SO}_2$ -Konzentration von  $0,2 \text{ ppm}$  ( $0,57 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ ) nach Wickbold  $400 \text{ l}$  Luft, nach Vorgabe von Sulfat immer noch  $40 \text{ l}$  verarbeitet werden müssen.

Durch Verkleinerung des Titrervolumens gelang es uns gut,  $1 \gamma$  S trübungsphotometrisch zu bestimmen. Das kleine Volumen von nur  $0,33 \text{ cm}^3$  wurde durch Verengung der Küvette auf  $3 \text{ mm}$  Breite bei  $20 \text{ mm}$  Schichtdicke erreicht. Die Flüssigkeit stand dann ca.  $5 \text{ mm}$  hoch. Entsprechend mußten alle anderen Meßgeräte verkleinert werden. Das Photometer „Eppendorf“, bei dem die Küvette auf der Apparaturbühne gut zugänglich ist, erwies sich als besonders geeignet. Damit der Lichtstrahl die Küvette ungehindert passieren konnte, mußte er in der Höhe auf etwa die Hälfte, in der Breite etwas weniger eingeschränkt werden. Die Empfindlichkeitsstufen des Gerätes reichten bei Verwendung der Linie  $546 \text{ m}\mu$  voll aus.

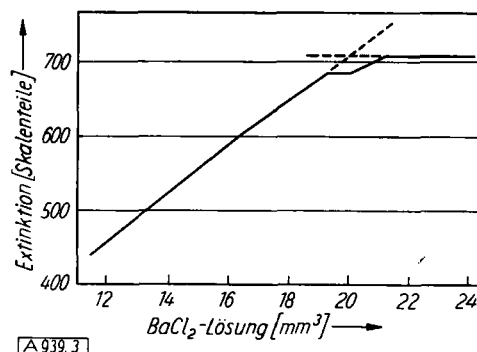


Abb. 3. Trübungstitration von  $1 \gamma$  S als Sulfat n  $0,33 \text{ cm}^3$  Titrervolumen (20-mm-Küvette)

Der Schnittpunkt wurde bei 19,7 mm<sup>3</sup> BaCl<sub>2</sub>-Lösung statt bei genau 20,0 mm<sup>3</sup> gefunden entsprechend 0,98<sub>5</sub> statt 1,00 γ S.

Auch in einer Küvette mit nur 10 mm Schichtdicke bei gleicher Breite und Flüssigkeitshöhe, also in nur noch 0,16 cm<sup>3</sup> Titriervolumen, gelang eine Trübungstitration. An das Photometer wurden damit noch höhere Anforderungen gestellt. Es konnten noch 0,5 γ S bestimmt werden. Statt 0,50 wurden 0,48 γ S gefunden.

Durch Sulfat-Vorgabe läßt sich die Erfassungsgrenze, wie oben beschrieben, noch weiter herabdrücken. Bei gelegentlichen Versuchen konnten wir noch 0,1 γ S nach Sulfat-Vorgabe von 0,4 γ S auf etwa 10% genau bestimmen.

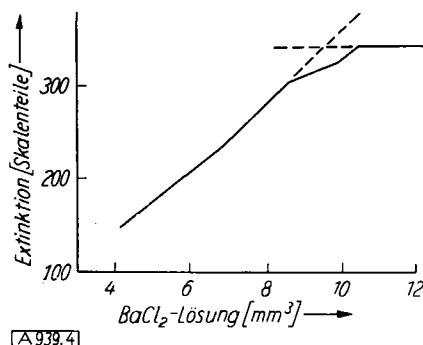


Abb. 4. Trübungstitration von 0,5 γ S als Sulfat in 0,16 cm<sup>3</sup> Titriervolumen (10-mm-Küvette)

Für die Titration mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung stand uns eine 50-mm<sup>3</sup>-Bürette, später eine 25-mm<sup>3</sup>-Bürette mit feiner Spitze zur Verfügung, bei der die Bruchteile eines mm<sup>3</sup> gut abgelesen werden konnten. Die Dosierung der Sulfat-Testlösung geschah ebenfalls mit einer Bürette; bei sehr kleinen Sulfat-Mengen wurde die Test-Lösung zuvor mehrfach verdünnt. Die Büretten waren gravimetrisch durchgeprüft worden<sup>12</sup>. Ein mit einem „Modell“-Elektromotor gekuppelter Rührer kleiner bis kleinster Abmessungen (Taschenbatterie als Stromquelle) besorgte während des Zulaufs der BaCl<sub>2</sub>-Lösung und kurz danach die Durchmischung des Küvetteninhalts. Bei der anschließenden Extinktionsmessung wurde die ganze Rührereinrichtung mittels Federkraft hochgezogen, so daß das Licht die Flüssigkeit ungestört durchlaufen konnte.

## Lösungen

Fixier-NaCl-Lösung (10 g NaCl/l) zum Eindampfen von Lösungen, die freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Spuren enthalten oder bei denen Verluste von Sulfat durch Verflüchtigung beim Eindampfen zur Trockne zu befürchten sind.

Elektrolytlösung: 20 g MgCl<sub>2</sub> + 2,5 g NH<sub>4</sub>Cl/l, mit NH<sub>3</sub> auf p<sub>H</sub> 8,0–8,2 gebracht.

Methanol p. a.

BaCl<sub>2</sub>-Meßlösung: 382 mg BaCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O/l entspr. 50 γ S/cm<sup>3</sup>.

Sulfat-Test-Lösung: 543 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l entspr. 100 γ S/cm<sup>3</sup>.

Für die Inangriffnahme von außenlufthygienischen Schwefelgehalts-Bestimmungen dürfte die Verschärfung der Mikro-Sulfat-Bestimmung weit genug getrieben sein, indem jetzt letztlich 0,1 γ S hinlänglich genau erfaßt werden kann.

## Anwendungsbeispiele

### 1. Bestimmung von SO<sub>2</sub> in einer mit reinem SO<sub>2</sub> künstlich hergestellten Luftmischung

Etwa 0,5 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> soll bestimmt werden: 7,35 l Luft mit einem Gehalt von etwa 1,7 γ S wurden innerhalb 22 sec mit einer Handpumpe durch ein mit 1-proz. Perhydrol-Lösung beschicktes Fritten-Waschrohr, z.B. durch ein Cauer-Waschrohr<sup>13</sup>, gesaugt (Abb. 5). Der Durchmesser der G<sub>1</sub>-Fritte war 45 mm. Der Unterdruck an der nachgeschalteten nassen Gasuhr betrug 410 mm WS, die Versuchstemperatur 22,0 °C, der Barometerstand 754,2 Torr. Aus diesen Daten errechnet sich eine Luftmenge von 6,95 l bei 20 °C und 760 Torr.

<sup>13</sup> F. Portheine u. H. Zimmermann, Z. analyt. Chem. 145, 241 [1955].  
<sup>12</sup> H. Cauer, Z. analyt. Chem. 103, 166 [1935].

Die Waschlösung wurde einschließlich der Spülwässer in einem Spitzglas nach Zugabe von 10 mm<sup>3</sup> Fixier-NaCl-Lösung bei schließlich 150 °C zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde

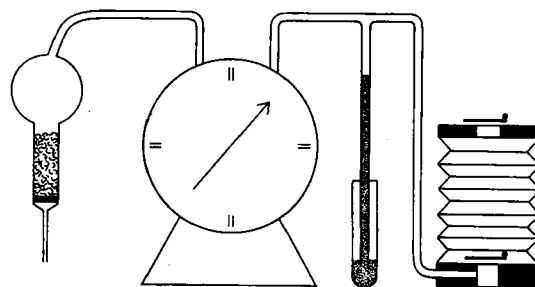


Abb. 5. Aufnahme-Apparatur für Feld und Laboratorium

mit 30 mm<sup>3</sup> Elektrolytlösung und 100 mm<sup>3</sup> Methanol in Lösung gebracht; zweimal mit je 100 ml Methanol nachgewaschen und die Lösungen in die Küvette überführt. In der 3 mm breiten 10-mm-Küvette standen die 0,33 cm<sup>3</sup> Methanol-Lösung über 10 mm hoch. Der Meßlichtstrahl des Photometers „Eppendorf“ mußte also nur in seiner Breite etwas eingeengt werden.

Die Titration ergab einen Schnittpunkt bei 31,4 mm<sup>3</sup> BaCl<sub>2</sub>-Lösung. Dies entspricht 1,57 γ S, da die BaCl<sub>2</sub>-Lösung mit Sulfat-Testlösung auf 50 γ S/cm<sup>3</sup> eingestellt worden war.

1,57 γ S in 6,95 l = 226 γ S/m<sup>3</sup> = 452 γ SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> = 0,45 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> bzw. = 0,17 ppm SO<sub>2</sub> bei 20 °C und 760 Torr.

10 γ S als SO<sub>2</sub> in 50 l Verbrennungsabgasen fand Wickbold unter den gleichen Bedingungen der Strömungsgeschwindigkeit, Frittdurchmesser und Frittenporenweite, wie sie hier eingehalten worden sind, quantitativ wieder. 10 γ S/50 l entspricht aber der hier in Frage stehenden SO<sub>2</sub>-Konzentration von 0,4 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Wir waren also berechtigt, eine so geringe Durchsaugzeit von 22 sec für die 7,35 l einzuhalten und trotzdem die quantitative Erfassung der Konzentration von 0,45 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> zu erwarten.

Der gefundene Wert gilt nur für 100-proz. feuchte Luft, da mit nasser Gasuhr gemessen wurde; der Korrekturbetrag für trockene Luft ist relativ gering.

### 2. Vergleichsmessung mit einem SO<sub>2</sub>-Schreibgerät<sup>14,15</sup>

In einem größeren Raum (90 m<sup>3</sup>) wurden nacheinander einige SO<sub>2</sub>-Luft-Mischungen durch Zusatz von reinem SO<sub>2</sub> aus einer Bombe zur Raumluft, die intensiv von mehreren Ventilatoren durchgewirbelt wurde, hergestellt. Ohne laufende Ergänzung des SO<sub>2</sub> sank die Konzentration rasch ab. Offenbar absorbierten die Zimmerwände den Hauptanteil.

Die Ansaugstellen des Schreibgeräts und der Frittenflasche lagen nebeneinander, so daß beide Geräte praktisch Luft gleicher SO<sub>2</sub>-Konzentration einsogen.

Besonders gute Übereinstimmung ergab sich, wenn das Schreibgerät jedesmal neu justiert wurde und wenn die SO<sub>2</sub>-Konzentration längere Zeit konstant blieb. Die Dauer der Probenahme betrug damals noch 4 bis 5 min, da die Mikro-Sulfat-Bestimmung noch nicht so weit verschärft worden war und zudem mehr Material für Parallelbestimmungen gesammelt werden sollte.

SO <sub>2</sub> -Schreiber „Mikrogas“ Fa. Wösthoff ppm	Mikro- Sulfat- Best. ppm
1,08	0,98
1,45	1,49
2,25	2,11
3,20	3,20
3,78	3,76

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung im gesamten Konzentrationsbereich. Unterhalb 1 ppm wurde nicht gemessen.

### 3. Gesamt-Schwefel-Bestimmung in Außenluft

Luft von Industriegebieten und Großstädten enthält Schwefel normalerweise überwiegend als SO<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt im allgemeinen<sup>15</sup> stark zurück. Thoenes<sup>16</sup> hat im Freien bei im Gelände verteilten, frischen Kraftwerksabgasen den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Anteil zu 4 bis 10% des SO<sub>2</sub>-Gehalts ermittelt.

<sup>14</sup> G. Sträter, Landwirtsch. Forsch. 10, 146 [1957].

<sup>15</sup> A. R. Meetham: Atmospheric Pollution, Pergamon Press, London, New York 1956, S. 268.

<sup>16</sup> H. W. Thoenes, VDI-Diskussion v. 27. 6. 1956, Essen.

Von wäßriger Perhydrol-Lösung wird mindestens ein beträchtlicher Teil der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen mit dem  $\text{SO}_2$  absorbiert. Die quantitative Absorption insbesondere von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebeln gelingt nur mit sehr intensiv wirkenden Geräten<sup>17)</sup>. Frittenflaschen mit sehr engen Poren haben eine hohe Auswaschwirkung, benötigen aber lange Durchströmzeiten. Bei der Anwendung der verschärften Mikro-Sulfat-Bestimmung kommt man jedoch mit so kleinen Luftmengen aus, daß untragbar lange Aufnahmezeiten vermieden werden.

Soll auch  $\text{H}_2\text{S}$  miterfaßt werden, so muß die Perhydrol-Lösung alkalisch sein.

Für Messungen auf freiem Feld haben diese sehr einfachen Gesamt-Schwefel-Bestimmungen ihren Wert. Aber auch der Vergleich mit Anzeigen von Schreibgeräten oder mit Ergebnissen anderer Schwefelbestimmungsmethoden, z.B. denen von *Stralman*<sup>3, 18, 19)</sup>, kann wertvolle Auskünfte vermitteln, indem bei gleichzeitiger Messung auftretende Differenzen Anhaltspunkte für die Anwesenheit besonderer Verbindungen in der Luft geben, auf welche eine Meßmethode reagiert, die andere aber nicht.

<sup>17)</sup> F. A. Patty: *Industr. Hygiene and Toxicology*, Interscience Publishers, Inc., New York, London 1949, Bd. II, S. 586.

<sup>18)</sup> H. Stralman: *Schriftenreihe der Kohlenstoff-biologischen Forschungsstation e.V., Essen-Bredene* 1953, S. 1.

<sup>19)</sup> Mikrogas-Gerät der Fa. Woesthoff.

#### 4. Bestimmung von $\text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{SO}_4^{2-}$ in Luft

Bei der nassen Absorption von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muß man die nachträgliche Oxydation von gegenwärtigem und mitabsorbiertem  $\text{SO}_2$  in der Waschlösung hintanhaltend, desgleichen Wege zur Wiederverwertung mitabsorbierter Schwefel-Verbindungen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  u.a.) finden, damit wirklich nur der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt der Luft trübungsphotometrisch bestimmt wird.

Wie bedeutungsvoll die Kenntnis des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalts der Luft in gefährdeten Gebieten gerade an Nebeltagen sein kann<sup>15)</sup>, zeigen Ausführungen von *Collumbe* und Mitarbeitern<sup>4)</sup>, wonach der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt der Luft in London an Nebeltagen bis zu 3mal höher ist als an nebelfreien Tagen. Legt man dieses Verhältnis für die smog-Katastrophe in London 1952 zugrunde, so kommt man rechnerisch zu einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Wert von 4 ppm für die damalige Situation.

Der Vergleich zwischen dieser Zahl und dem 1952 in Amerika festgelegten Grenzwert von 0,23 ppm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt zu denken.

Die Möglichkeit, schnell und an vielen Stellen kleine Luftproben zu nehmen und sie rasch auf  $\text{SO}_4^{2-}$  zu analysieren, ist durch die Anwendung der verschärften Mikro-Sulfat-Bestimmungsmethode besonders gegeben.

Die Kenntnis der Bewegung des  $\text{SO}_4^{2-}$ - bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalts der Außenluft an kritischen Tagen ist im Sinne eines rechtzeitigen smog-Warndienstes zum Schutze der Bevölkerung besonders bedeutungsvoll.

Eingegangen am 22. Dezember 1958 [A 939]

## Zuschriften

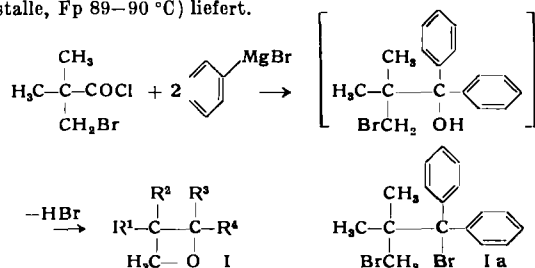
### Untersuchungen an Trimethylenoxyd-Verbindungen

Von Prof. Dr. F. NERDEL  
und Dipl.-Chem. P. WEYERSTAHL

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Eine Mitteilung von H. Schnell<sup>1)</sup> veranlaßt uns, einige Beobachtungen auf dem gleichen Gebiet zu veröffentlichen.

Bei unseren Untersuchungen über substituierte Pivalinsäuren<sup>2, 3)</sup> fanden wir, daß Brom-pivaloyl-chlorid mit überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid in einem Reaktionsgang mit 68 % Ausbeute 1.1-Diphenyl-2.2-dimethyl-trimethylenoxyd (I, weiße Kristalle, Fp 89–90 °C) liefert.



Mit konz. HBr bildet I nicht das Dibromid Ia, sondern 1.1-Diphenyl-2.2-dimethyläthen. Das bedeutet, daß I bei der Einwirkung von Säuren unter Abspaltung von Formaldehyd eine komplexe Fragmentierung<sup>4)</sup> erleidet.

Wir synthetisierten folgende Trimethylenoxyde vom Typ I:

- II:  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{CH}_3$ ; flüssig,  $\text{Kp}_{760} 113^\circ\text{C}$   
 III:  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; flüssig,  $\text{Kp}_{12} 90^\circ\text{C}$   
 IV:  $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^4 = \text{CH}_3$ ; Fp  $88^\circ\text{C}$ .

Bei der Spaltung von III mit Bromwasserstoffsäure erhielten wir Trimethylphenyläthen und Formaldehyd. Die Spaltung der Verbindungen II und IV liefert neben Äthenen noch bisher nicht identifizierte Nebenprodukte.

Eingegangen am 16. März 1959 [Z 764]

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 71, 136 [1959]. — <sup>2)</sup> F. Nerdel, A. Heymons u. H. Croon, *Chem. Ber.* 91, 938 [1958]. — <sup>3)</sup> F. Nerdel, A. Heymons u. H. Gansau, *Chem. Ber.* 91, 944 [1958]. — <sup>4)</sup> C. A. Grob, *Experientia* [Basel] 13, 1926 [1957].

### Peptid-Synthesen unter Verwendung von Chloral<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. ELISABETH DANE, Dr. R. HEISS  
und Dipl.-Chem. HEINZ SCHÄFER

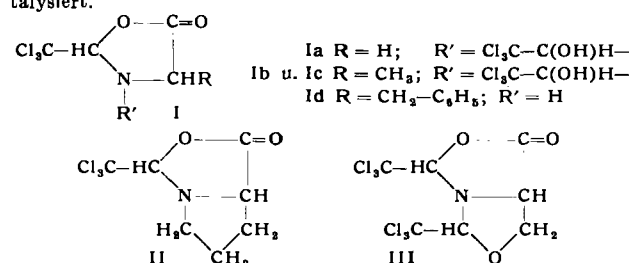
Institut für organische Chemie der Universität München

$\alpha$ -Aminosäuren liefern mit Chloral in guten Ausbeuten Derivate des 1.3-Oxazolidons-(5). Es seien folgende Beispiele gegeben:

Glycin  $\rightarrow$  Ia (Fp  $116^\circ\text{C}$ ); DL-Alanin  $\rightarrow$  Ib (Fp  $138-140^\circ\text{C}$ )  
 L-Alanin  $\rightarrow$  Ic (Fp  $121-122^\circ\text{C}$ ); DL-Phenylalanin  $\rightarrow$  Id (Fp  $118^\circ\text{C}$ )  
 L-Prolin  $\rightarrow$  II (Fp  $110^\circ\text{C}$ ); DL-Serin  $\rightarrow$  III (Fp  $129-30^\circ\text{C}$ )

Cystein verhält sich wie Serin.

Durch schwache Säuren werden die Additionsreaktionen katalysiert.



Die Oxazolidon-Derivate reagieren in indifferenten Lösungsmitteln bei 20–40 °C glatt mit genügend basischen prim. Aminen und ergeben mit Glycinäthylester die entspr. Formyl-dipeptid-ester. In einigen Reaktionen wurde Triäthylamin zugesetzt. Die Formyl-dipeptid-ester wurden unter milden Bedingungen zunächst sauer und dann alkalisch verseift. In den untersuchten Beispielen erwiesen sich die meist in guter Ausbeute erhaltenen Dipeptide als ebromatographisch und optisch rein.

Mit Glycyl-glycin-äthylester setzt sich das Oxazolidon-Derivat Ia zu einer Verbindung um, die auf Grund der Summenformel Formyl-glycyl-glycyl-glycinäthylester ist.

Die aus Ia und Ib mit Diazomethan dargestellten Methoxy-Verbindungen ergeben mit Glycin-äthylester Formyl-dipeptid-ester, die den methylierten Chloralyl-Rest noch enthalten. Sie werden durch verd. Säuren zu Dipeptid-ester-hydrochloriden gespalten.

Eingegangen am 20. März 1959 [Z 767]

<sup>1)</sup> Angemeldet zum DP am 19. 3. 1958.

### Einfache Synthese der D,L-Tuberkulostearinsäure

Von Prof. Dr. S. HÜNIG und Dipl.-Chem. M. SALZWEDEL\*)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/L.

1-Morpholino-cyclohexen (I) läßt sich glatt acylieren<sup>1)</sup>. Die nach Hydrolyse entstehenden 2-Acyl-cyclohexanone werden durch konz. Kalilauge vorwiegend zu  $\epsilon$ -Acyl-capronsäuren gespalten, deren Reduktion zu um 6 C-Atome verlängerten Carbonsäuren führt<sup>2)</sup>.

Der gleichen Reaktionsfolge lassen sich auch die aus methylierten Cyclohexanonon bequemer zugänglichen Enamine unterwerfen, so daß methyl-verzweigte Carbonsäuren (z. B. III) entstehen.

